

**COLOR DEVELOPER FOR PRESSURE-SENSITIVE RECORDING PAPER AND COLOR DEVELOPING SHEET USING SAID COLOR DEVELOPER**

Patent Number: JP1160678  
Publication date: 1989-06-23  
Inventor(s): MORI KAORU; others: 02  
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP1160678  
Application Number: JP19870318673 19871218  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/12  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a color developing sheet for pressure-sensitive recording paper remarkably superior in shelf stability and having a good color forming properties and little possibility of yellowing even under the exposure to sunlight, by using a resol-type modified phenol resin obtained by specific materials and procedures as a color developer for pressure-sensitive recording paper.

**CONSTITUTION:** A resol-type modified phenol resin can be produced by the reaction of a polyvalent metal salt of salicylic acid and a phenol group with a formaldehyde in such a manner that a compound of a material is heated to a temperature of 40-100 deg.C, preferably 85-100 deg.C, for 3-30 hours, preferably 5-20 hours, in a water or an organic solvent of a methanol, a toluene, or the like in the presence of an alkali catalyst, thereafter being dehydrated or solvent-removed under normal pressures or vacuum. A color developer for pressure-sensitive recording paper made of the resol-type modified phenol resin provides a color developing sheet for pressure-sensitive recording paper remarkably superior in shelf stability having good color forming properties and no possibility of yellowing even under the exposure to sunlight.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-160678

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 41 M 5/12

識別記号  
108

庁内整理番号  
7915-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)6月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 感圧記録紙用顕色剤およびそれを用いてなる顕色シート

⑰ 特 願 昭62-318673

⑱ 出 願 昭62(1987)12月18日

⑲ 発 明 者 森 薫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内  
⑲ 発 明 者 藤 原 晃 明 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社姫路研究所内  
⑲ 発 明 者 仁 木 正 夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社樹脂研究所内  
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

感圧記録紙用顕色剤およびそれを用いてなる  
顕色シート

2. 特許請求の範囲

1. サリチル酸の多価金属塩およびフェノール類をアルカリ触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応して得られるレゾール型変性フェノール樹脂からなる感圧記録紙用顕色剤。

2. サリチル酸の多価金属塩およびフェノール類をアルカリ触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応して得られるレゾール型変性フェノール樹脂からなる感圧記録紙用顕色剤を支持体上に定着してなる顕色シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感圧記録紙用顕色剤およびこれを支持体上に定着してなる顕色シートに関する。

(従来の技術)

感圧記録紙は、米国特許第2,712,507号、同

第2,730,456号、同第2,730,457号等より古くから知られているように、電子供与性の無色の発色剤を封入したマイクロカプセルが加圧によって破壊され、発色剤が電子受容性の顕色剤と反応して発色することに基づくものである。

このような感圧記録紙を得るための顕色剤としては、従来より酸性白土・活性白土・アタパルガイト・カオリン・ゼオライト等の無機固体酸、ノボラック型フェノール樹脂、特公昭42-20144号に開示されているようなp-置換フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、特公昭49-10856号や特公昭52-1327号などに開示されているような芳香族カルボン酸金属塩が使用されている。

しかしながら、無機固体酸は、発色反応速度(発色性)は良いものの発色画像の湿気や光に対する安定性が悪い。またノボラック型フェノール樹脂やp-置換フェノール-ホルムアルデヒド樹脂は、それらを用いて得られた顕色シートを日光に曝露した時はもちろん冷暗所に保存した場合でさえ黄変し易く、保存安定性に劣るという問題点

があった。さらに、芳香族カルボン酸金属塩は、得られる発色画像が水や可塑剤と接した際の鮮明度の低下が著しく、耐水性や耐可塑剤性に劣るという問題点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、従来の感圧記録紙用顔色剤が有していた前記問題点を解消するものである。

したがって、本発明の目的は、発色性が良くしかも日光に曝露した場合でも黄変することのほとんどない極めて保存安定性に優れた感圧記録紙用顔色シートおよびその顔色シートを与える顔色剤を提供することにある。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明者らは、特定の原料と手順で得られるレゾール型変性フェノール樹脂を感圧記録紙用顔色剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、サリチル酸の多価金属塩およびフェノール類をアルカリ触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応して得られるレゾール型変

アミルフェノール、 $\alpha$ -オクチルフェノール、1,1,3,3-テトラメチルブチルフェノール、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール、1,1,3,3-テトラメチルアミルフェノール、 $\alpha$ -デシルフェノール、イソデシルフェノール、 $\alpha$ -ウンデシルフェノール、イソウンデシルフェノール、 $\alpha$ -ドデシルフェノール等のアルキルフェノール類；フェニルフェノール、ナフチルフェノール等のアリールフェノール類；ベンジルフェノール等のアリールアルキルフェノール類；シクロヘキシルフェノール等のシクロアルキルフェノール類およびレゾルシノールなどが挙げられる。このうち好ましいものは、フェノール、クレゾール、パラフェニルフェノールおよびその他のパラ置換アルキルフェノールである。

本発明で使用するホルムアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド水溶液のホルマリンが実用的である。

アルカリ触媒としては、アルカリ金属の酸化物や水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化

性フェノール樹脂からなる感圧記録紙用顔色剤並びに該顔色剤を支持体上に定着してなる顔色シートに関するものである。

本発明で使用するサリチル酸の多価金属塩としては、サリチル酸と例えば亜鉛、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム、鉛、チタン、カルシウム、コバルト、ニッケルおよびマンガンの如き多価金属との塩が挙げられる。このうち実用的に好ましいものは亜鉛塩である。

本発明で使用するフェノール類としては、例えばフェノール；クレゾール、エチルフェノール、 $\alpha$ -プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、 $\alpha$ -ブチルフェノール、イソブチルフェノール、ターシャリブチルフェノール、 $\alpha$ -アミルフェノール、イソアミルフェノール、1,1-ジメチル- $\alpha$ -プロピルフェノール、 $\alpha$ -ヘキシルフェノール、イソヘキシルフェノール、1,1-ジメチル- $\alpha$ -ブチルフェノール、1,2-ジメチル- $\alpha$ -ブチルフェノール、 $\alpha$ -ヘプチルフェノール、イソヘプチルフェノール、5,5-ジメチル- $\alpha$ -

物、並びにこれらと炭酸等の弱酸との塩、アミン類などが挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。その使用量は、普通サリチル酸の多価金属塩およびフェノール類の合計量に対して0.5～10重量%の範囲である。

本発明において、サリチル酸の多価金属塩およびフェノール類をホルムアルデヒドと反応させてレゾール型変性フェノール樹脂を製造するには、前記原料化合物をアルカリ触媒の存在下、水またはメタノールやトルエン等の有機溶剤中で40～100℃好ましくは85～100℃の温度に3～30時間好ましくは5～20時間加熱したのち、常圧または減圧下に脱水または脱溶剤すればよい。原料化合物の使用割合としては、特に制限はないが、サリチル酸の多価金属塩の使用量は、普通フェノール1モルに対して0.05～2.0モル好ましくは0.1～1モルの範囲の割合である。また、サリチル酸の多価金属塩とフェノール類の合計量1モルに対するホルムアルデヒドの使用割合は、普通1～3モル好ましくは1.2～2.5モルの範囲で

ある。

このようにして得られたレゾール型変性フェノール樹脂は、従来の感圧記録紙用顔色剤として常用されているノボラック型フェノール樹脂やp-置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂中に存在しないメチロール基を有している点で構造的に全く異なるものである。したがって、従来の前記顔色剤には認められないプロトンNMRによる4.8 ppm位置のピーク(メチロール基に基くもの)が、本発明の顔色剤として用いられるレゾール型<sup>変性</sup>フェノール樹脂に認められる。なお、従来の前記顔色剤のプロトンNMRチャートには、メチレン基に基づく3.8 ppm位置のピークが顕著である。

本発明で得られた顔色剤はこれ単独で使用できるが、他の既知の顔色剤、例えば活性白土等の無機固体酸、ノボラック型フェノール樹脂、p-置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、芳香族カルボン酸およびその金属塩と併用することもできる。

本発明において、レゾール型変性フェノール樹

イルオーラミン、N-アセチルオーラミンの如きアシルオーラミン類；N-フェニルオーラミンの如きアリールオーラミン類；ジアニリデンアセトン、ジベンジリデンアセトン、アニシリデンアセトンの如き $\alpha,\beta$ -不飽和アリールラクトン類；p-ジメチルアミノアゾベンゼン-o-カルボキシ酸(メチルレッド)、4-アミノアゾベンゼン(オイルイエローAAB)、4-フェニルアゾ-1-ナフタルアミンの如き塩基性モノアゾ染料；N-(p-ニトロフェニル)-ローダミンBラクトムの如きローダミンBラクトム類；ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-メタノール、クリスタル・パイオレット・カルビノール、マラカイト・グリーン・カルビノールの如きポリアリールカルビノール類；8'-メトキシ-ベンゾインドリノスピロピラン、4,7,8'-トリメトキシ-ベンゾインドリノスピロピラン、8'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノスピロピランの如き8'-メトキシ-ベンゾインドリノスピロピラン類；p-ジメチルアミノステリルキノリンなどの発色剤と組

脂からなる感圧記録紙用顔色剤を用いて顔色シートを作成するには、該顔色剤を紙やプラスチックフィルム等の支持体上にバインダーを用いて定着すればよい。例えば顔色剤の水分散液あるいは有機溶剤に溶解又は懸濁したものを必要によりカオリン、クレー、炭酸カルシウム等の充填剤と共に、澱粉や合成ゴム又は天然ゴムラテックス等のバインダーに混合して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布・乾燥することにより、顔色シートが得られる。なお、一般に塗布液の量は固型分で2~10g/m<sup>2</sup>である。

本発明の顔色剤は、感圧記録紙用に一般に使用されている発色剤に対して有効であり、例えば3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェノール)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタル・パイオレット・ラクトン)、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェノール)フタリド(マラカイト・グリーン・ラクトン)の如きジアリールフタリド類；N-(2,3-ジクロロフェニル)-リュウコオラミンの如きリュウコオラミン類；N-ベンゾ

み合わせて用いられる。

(発明の効果)

本発明のレゾール型変性フェノール樹脂からなる感圧記録紙用顔色剤は、発色性が良好でしかも日光に曝露した場合でも黄変することのない極めて保存安定性に優れた感圧記録紙用顔色シートを与えるものである。また、本発明の顔色シートは、窒素酸化物のような大気中の酸化性ガスに接触しても黄変することがなく、さらに得られた発色画像の鮮明度も安定している。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。なお例中の%は重量基準である。

実施例1

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた1ℓのセパラブルフラスコにp-フェニルフェノール138g、サリチル酸亜鉛80g、37%ホルマリン156gおよび28%アンモニア水20gを仕込み、還流温度で12時間反応した。その後、減圧下で脱水し、固形の樹脂(1)を得た。

## 実施例 2

実施例 1 で用いたのと同じセパラブルフラスコに p-ノニルフェノール 360 g、サリチル酸亜鉛 150 g、37%ホルマリン 330 g および 48%水酸化ナトリウム水溶液 20 g を仕込み、還流温度で 12 時間反応した。その後減圧下で脱水し、固形の樹脂(2)を得た。

## 実施例 3

実施例 1 で用いたのと同じセパラブルフラスコに p-ターシャリーオクチルフェノール 135 g、サリチル酸亜鉛 60 g、37%ホルマリン 140 g および 28%アンモニア水 15 g を仕込み、還流温度で 12 時間反応した。その後、減圧下で脱水し、固形の樹脂(3)を得た。

## 比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じセパラブルフラスコに p-フェニルフェノール 200 g、トルエン 200 g および 20%塩酸 10 g を仕込み、液温が 90℃になるまで加熱した。発熱に注意しながら 37%ホルマリン 55 g を加え、90℃で 6 時

間保った。その後、減圧下で脱溶剤し、固形の比較用樹脂(1)を得た。

間保った。その後、減圧下で脱溶剤し、固形の比較用樹脂(1)を得た。

## 比較例 2

実施例 1 で用いたのと同じセパラブルフラスコに p-ターシャリーブチルフェノール 170 g、トルエン 200 g および 20%塩酸 10 g を仕込み、液温が 90℃になるまで加熱した。発熱に注意しながら 37%ホルマリン 55 g を加え、90℃で 6 時間保った。その後、減圧下で脱溶剤し、固形の比較用樹脂(2)を得た。

## 実施例 4

実施例 1～3 および比較例 1～2 で得られた樹脂(1)～(3)および比較用樹脂(1)～(2)を顔色剤に用いて、次に示す組成でサンドミルで水に分散して、顔色剤の水分散液を調製した。

## 顔色剤の水分散液組成

顔 色 剤	30 重量部
ディスコート N14 (花王(株)製)	3 重量部
水	80 重量部

次に、この顔色剤の水分散液のそれぞれを用い

て、次に示す組成で顔色剤の塗布液を調製した。

## 顔色剤の塗布液組成

顔色剤の水分散液	70 重量部
炭酸カルシウム	90 重量部
50%ステレン・ブタジエンゴムラテックス	15 重量部
酸化テンブン	20 重量部

得られた顔色剤の塗布液のそれぞれを上質紙に固型分で 7 g/m<sup>2</sup> となるように塗布したのち乾燥して、顔色シートを作成した。

得られた顔色シートのそれぞれとビジネスパーサプライ社製の発色剤含有マイクロカプセルの塗布された発色シートとを用いて、次に示す方法で顔色シートの性能評価を行った。その結果を第 1 表に示した。

## 顔色シートの性能評価方法

## (1) 発色性

発色シートと顔色シートを重ね合わせ、電動式タイプライターを用いて印字し、顔色シート上の文字の鮮明度を観察した。鮮明度の高いものから順に◎→○→△の 3 段階評価した。

## (2) 日光黄変性

未発色の顔色シートを 2 日間直射日光に曝露し、日光曝露前後の b 値をミノルタ製色彩色差計 CR-100 で測定した。日光曝露前後の b 値の差である Δb 値が大きいほど黄変が著しい。

## (3) 耐可塑性

(1) 発色性の方法で発色させた顔色シートを冷暗所で 24 時間保存したのちに、その発色面にフタル酸ジオクチルを塗布し、10 分後の文字の鮮明度を観察し、鮮明度の高いものから順に◎→○→△の 3 段階評価した。

## (4) 耐塩素酸化物黄変性

未発色の顔色シートを二酸化塩素ガス雰囲気中に 2 時間放置し (JIS L-1055 に準ずる。)、前後の b 値をミノルタ製色彩色差計 CR-100 で測定した。Δb 値が大きいほど黄変が著しい。

第 1 表

顔色シートの作成に用いた顔色剤の種類	発色性	日光黄変性			耐可塑剤性	耐酸素酸化物黄変性		
		初期のb値	2日後のb値	Δb値		初期のb値	2日後のb値	Δb値
樹脂 (1)	◎	3.3	5.2	1.9	○	3.3	7.3	4.0
■ (2)	◎	3.0	4.3	1.3	○	3.0	6.2	3.2
■ (3)	◎	2.8	4.2	1.4	○	2.8	6.6	3.8
比較用樹脂 (1)	○	3.1	6.5	3.4	△	3.1	18.8	15.7
■ (2)	○	3.6	6.2	2.6	△	3.6	9.6	6.0

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

**CN1200378A**

**Abstract** The modified phenolic resin and carboxylic metal-salt graft copolymer belongs to the field of chromogenic agent. It is made up by adopting the following steps: (1). melting the mixture of p-substituted phenol, organic carboxylic acid, metal oxide and catalyst; (2). making the above-mentioned mixture react with aldehyde compound and refluxing; (3) adding organic carboxylate in the above-mentioned mixture to make reaction and (4). dewatering the reacted product. Said invented colour-developing agent possesses quick colour-developing speed and high developing value.

**CN1247130A**

**Abstract** This invention relates to a developer of alkylsalicylate-phenolic resin containing metal chelate, which is used for non-carbon copying paper, and its preparing process. Said preparing process features that the p-alkyl or p-aryl substituted phenol, p-alkyl or p-aryl substituted salicylic acid, formaldehyde and multi-valence metal ions are used as raw materials to synthesize a modified metal-salicylate-phenolic resin and long-carbon-chain alkyl is introduced to benzene ring of salicylic acid. Said developer has the advantages of stable properties, high developing speed of 45-65%, low chromatic difference (63-78) and easy preparing it.

**CN1043943A**

**Abstract** In the production process of duplicating resin the phenol and aldehyde are condensated and added with metal oxide to produce the improved duplicating resin which has good function. It is solid and thermo-plastic, the softening temp. is 50-100 deg.C. Advantages: high colour density, light-resis-tant, waterproof and durable. The phenol reacts first with excessive aldehyde to produce phenolic resin which is added with the phenol with functional groups. The product is phenol-phenolic resin with functional groups. The metal oxide is added to produce metal-resin chelate. It is ground and emulsified to form stable dispersion system-duplicating agent which is used as coating on pressure-sensitive duplicating paper.